Über die Einwirkung von Monochloracetal auf Diisobutylamin und Piperidin.

Inaugural-Dissertation
der Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Georg Schneider
aus
Kottbus.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1898.

Ref.: Privatdocent Dr. Stoermer.

Seiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0145

Einleitung.

Die Zahl der aliphatischen Amidoaldehyde muss eine sehr beschränkte genannt werden; die älteste hierher gehörige Verbindung ist das Glucosamin[1] von Ledderhose, das als eine a-Amidoverbindung eines Aldehydzuckers aufzufassen ist. Im Jahre 1888 fand Wohl[2] das Amidoacetal auf, welches er durch Erhitzen vom Monochloracetal mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr erhielt. Die Methoden zur Darstellung wurden von Wolff[3], der eingehender über diese Verbindung berichtet und sie als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 163° C. beschreibt und Marckwald und Ellinger[4] verbessert. Dieselben erhielten nahezu die Hälfte der theoretisch berechneten Ausbeute. Im Amidovaleraldehyd von

[1]) Ber. 9, 1200. Zeitschr. f. physiol. Chemie 4, 139. Tiemann: Ber. 17, 241. 19, 49, 155.

[2]) Ber. 21, 616.

[3]) Ber. 21, 1482.

[4]) Ber. 25, 2355.

Wolffenstein[1] wurde der erste reine Amidoaldehyd aufgefunden; er erhielt ihn durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin. Wolffenstein stellte das salzsaure Salz dar und isolierte daraus den freien Amidovaleraldehyd durch Sodalösung; er erhielt denselben als Oel, das bald krystallinisch wurde, der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 39° C. Während in der aromatischen Reihe die Bildung von Amidoaldehyden — durch Reduktion von Nitrobenzaldehyden — keine Schwierigkeiten macht, ist die Gewinnung dieser Körper in der Fettreihe wegen der Nichtexistenz von Nitroaldehyden ausserordentlich erschwert.

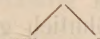
Auch die Einwirkung von Ammoniak auf homologe substituirte Aldehyde der Fettreihe führt wegen der Empfindlichkeit der CHO - Gruppe nicht zum Ziel, da Körper, welche die Gruppe — CO - C - (NH_2) enthalten, sich sehr leicht zu ringförmigen Gebilden, den Pyrazinen zusammenlagern. Emil Fischer[2] zeigte den Weg, wie man aus den resulativ leicht zugänglichen Amidoacetalen zu freien Amidoaldehyden gelangen könne. Er erhielt so Derivate des salzsauren Amidoaldehyds NH_2CH_2CHO durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf die Amidoacetale. Die Substitution der Amidowasserstoffe führte sodann zu einer Reihe von Derivaten des Amidoaldehyds. Durch Einwirkung von Acetalamin auf Benzoylchlorid erhielt E. Fischer[3] das Benzoylacetalamin

$$C_6H_5CONHCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

[1]) Ber. 26, 2991.
[2]) Ber. 26, 92.
[3]) Ber. 26, 465.

und den salzsauren Hippursäurealdehyd

$$C_6H_5CONHCH_2CHO;$$ als er



an Stelle des Benzoylchlorids den Benzaldehyd anwandte, gelangte er zu dem Benzalacetalamin[1]

$$C_6H_5CH = NCH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

aus dem er durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung das Benzylacetalamin darstellte

$$C_6H_5CH_2NHCH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

Dass die Derivate des Amidoacetals zu den reaktionsfähigsten Körpern gehören, zeigten die Arbeiten von Marckwald, Pomeranz und Fritsch. Ersterer[2] gewann aus Amidoacetal das Glyoxalin und die letzteren[3] erhielten, unabhängig von einander, aus dem Benzalacetalamin des Isochinolin.

Tertiäre Acetalbasen gewannen zuerst in grösserer Anzahl R. Stoermer in Verbindung mit O Burkert[4] und Fr. Prall[5], nämlich das Piperidoacetal

$$C_5H_{10}NCH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

das Dimethylamidoacetal

$$(CH_3)_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

das Diathylamidoacetal

$$(C_2H_5)_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

und das Dipropylamidoacetal

$$(C_3H_7)_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

---

[1]) Ber. 26, 467.
[2]) Ber. 25, 2355.
[3]) Monatsschr. f. Chem. 15, 299—306.
Ber. 26, 421.
[4]) Ber. 27, 2016 und Ber. 28, 1247.
[5]) Ber. 30, 1505.

Quaternäre Ammoniumverbindungen sind leicht zugänglich durch Addition von Jodmethyl an das Amidoacetal, welche Reaktion gewöhnlich glatt vor sich geht. So stellte E. Fischer das Trimethylacetalylammoniumchlorid dar:

$$Cl(CH_3)_3N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

aus dem er nach der oben angegebenen Methode die Acetalgruppe glatt in die Aldehydgrupqe überführte, er gelangte so zu dem Trymethylacetaldehydammoniumchlorid

$$(CH_3)_3N.Cl.CH_2CHO.$$

Von den oben erwähnten tertiären Acetalbasen, die von R. Stoermer in Gemeinschaft mit O. Burkert und Fr. Prall gewonnen wurden, sind ferner noch verschiedene Halogenadditionsprodukte[1] sowie Ammoniumbasen, Choline[2] und Aldehyde dargestellt worden.

Bezüglich der Versuche, die freien Amidoaldehyde darzustellen, ist zu erwähnen, dass man sich bisher mit den salzsauren Aldehyden begnügte, da ausser dem von Wolffenstein[3] dargestellten freien Amidovaleraldehyd weiter nichts bekannt ist. Ausser den oben angeführten Amidoaldehyden ist an reinen salzsauren Aldehyden bekannt der von R. Stoermer und Fr. Prall[4] dargestellte Dipropylamidoaldehyd und der Diäthylamidoaldehyd. Joh. Kraus[5] erhielt ferner noch den a-Ami-

---

[1]) Ber. 27, 2017.
[2]) Ber. 30, 1506—1515.
[3]) Ber. 26, 2991.
[4]) Ber. 30, 1506, 1511.
[5]) Dissert. 1895 H. S. Hermann — Berlin.

nopropylaldehyd und zwar dessen salzsaures Salz, das jedoch nicht luftbeständig krystallinisch erhalten wurde.

In der nachstehenden Arbeit werden das Diisobutylamidoacetal und dessen Derivate, sowie einige Abkömmlinge des Piperidoacetals abgehandelt. Von den durch Einwirkung von Monochloracetal auf Diisobutylamin und Piperidin erhaltenen Substanzen wurden die betreffenden Halogenalkyladditionprodukte, die betreffenden salzsauren, resp. freien Aldehyde, Ammoniumbasen und Homologe des Cholins gewonnen. Durch Erhitzen von einem Molekül Monochloracetal und zwei Molekülen Diisobutylamin im geschlossenen Rohr auf 158° C. bei einer Dauer von vierundzwanzig Stunden erhielt ich nach verschiedenen Versuchen die beste Ausbeute von Diisobutylamidoacetal.

Nach der E. Fischerschen Methode[1] lässt sich die Acetalgruppe leicht in die Aldehydgruppe überführen mittelst konzentrierter Salzsäure. Es wurde das salzsaure Salz des Diisobutylamidoacetaldehyds erhalten und einige Metalldoppelsalze davon; aus dem Piperidoacetal konnte ich den — nach verschiedenen früheren Versuchen nicht darstellbaren — salzsauren Piperidoaldehyd und aus diesem nach Behandeln mit starker Natronlauge den freien Piperidoaldehyd, beide rein und krystallinisch erhalten.

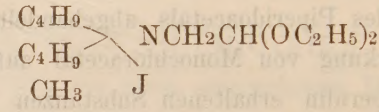
Die Addierung von Halogenalkyl erfolgte durch Erhitzen von Jodmethyl mit Diisobutylamin im geschlossenen Rohr.

Ferner konnte auch die Acetalgruppe der quater-

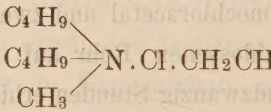
[1]) Bericht 26, 92.

nären Ammoniumverbindungen leicht in die Aldehydgruppe übergeführt werden.

So liess sich leicht aus dem Diisobutylamidoacetalodmethylat,



nachdem mittelst frisch gefällten Chlorsilbers das Jod durch Chlor ersetzt war, durch konzentrierte Salzsäure das Diisobutylmethylacetaldehydammoniumchlorid darstellen:



R. Stoermer und Fr. Prall[1] stellten das Äthylcholin dar; es gelang mir nach derselben Weise durch Reduktion des Tripopylacetaldehydammoniumchlorids mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung das Propylcholin zu gewinnen. Auch hier fanden dabei zwei Prozesse statt. Ein Teil des Aldehyds wurde zu dem Alkohol reduziert, bei dem anderen Teile wurde Stickstoff vom Kohlenstoff gelöst; es bildete sich dabei einmal salzsaures Propylcholin

$$(C_3H_7)_3N.Cl.CH_2CH_2OH,$$

im anderen Fall Tripopylamin, Äthylalkohol und Salzsäure. Folgende Gleichung giebt ein Bild von den neben einander verlaufenden Reactionen.

$$I.\ (C_3H_7)_3N.Cl.CH_2CHO + H_2 =$$
$$(C_3H_7)_3N.Cl.CH_2CH_2OH.$$

[1]) Ber. 30, 1509.

$$\text{II } (C_3H_7)_3N.Cl.CH_2CHO + 2\,H_2 = (C_3H_7)_3N.HCl + C_2H_5OH.$$

Eine ähnliche Abspaltung des Stickstoffs vom Kohlenstoff wurde beobachtet von R. Stoermer und Dzimski[1] bei der Reduktion des Piperidoacetons

$$C_5H_{10}NCH_2COCH_3;$$

Aus dem Diisobutylamidoacetal stellte ich ein Acetal dar, welches zwei verschiedene Radikale am Stickstoff enthielt und zwar durch Destillation des quaternären Methylhydroxydes nach der A. W. Hofmannschen Reaktion, wobei Jsobutylen sich abspaltete und Methylbutylamidoacetal überging. Folgende Gleichung veranschaulicht den Reaktionsprozess:

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!CH_2CH(OC_2H_5)_2 + AgOH \quad (J)$$

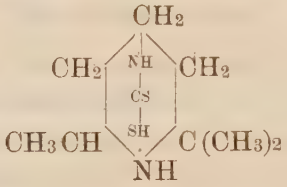
$$(C_4H_9)_2(CH_3).N(OH_2)CH_2.(OC_2H_3)_2 + AgJ =$$

$$H_2O + C_4H_8 + \begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

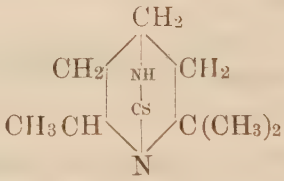
Die Darstellung des reinen Piperidoaldehyds wurde wieder aufgenommen, weil er hervorragend geeignet schien durch Condensation eine Paraverkettung innerhalb des Moleküls zuzulassen, eine Frage, die neuerdings wieder vielfach umstritten worden ist. A. Ladenburg hat verschiedentlich versucht solche condensierte Ringe mit Paraverkettung darzustellen; doch ist es ihm nicht gelungen, positive Resultate zu erzielen; Ladenburg ist der Ansicht, dass solche Körper überhaupt nicht

[1]) Ber. 28, 2220.

existieren, da sterische Gründe eine Verkettung innerhalb solcher kondensierter Ringe verhindern und bekämpft die Anschauungen von Harries[1] der aus Aminotrimethylpiperidin und Schwefelkohlenstoff ein Thiocarbamat von der Formel

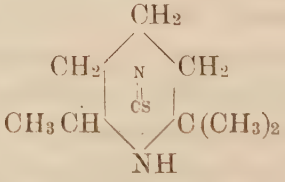


erhielt, aus dem er beim Behandeln mit Sublimat unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die Verbindung



erhalten haben will.

A. Ladenburg ist jedoch der Ansicht, dass der Körper eine dem Senföle ähnliche Konstitution besitzt:



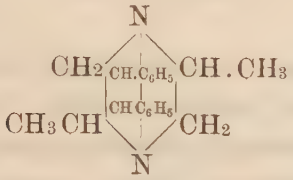
Feist[3] versuchte die trans-Form das 2.5-Dimethylpipeazins durch Behandeln mit Silberbromid, Schwefelkohlen-

[1]) Ber. 30, 1586, 1584.
[2]) Annalen d. Chemie 294, 336.
[3]) Ber. 30, 1982.

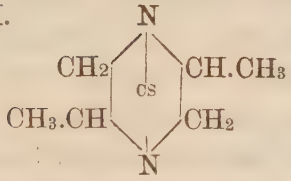
stoff und Benzaldehyd zu Verbindungen mit in sich symmetrisch gebauter Parabrücke zu condensieren.

Z. B.:

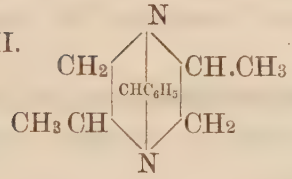
I.



II.



III.

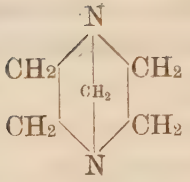


worin die drei Valenzen der zwei in gleichem Sinne asymmetrischen Stickstoffatome durch Ringbildung räumlich festgelegt wären; jedoch führten auch diese Versuche zu keinem Resultat.

Rosdalsky[1] glaubte durch Einwirkung von überschüssigem Piperazin auf Formaldehyd einen Körper von der Formel:

---

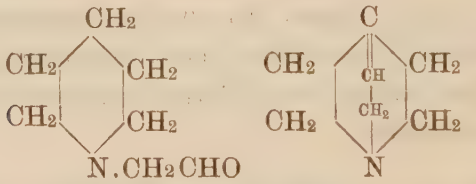
[1]) Journal f. pract. Chem. 53, 19.



erhalten zu haben. A. Ladenburg[1] und Herz, welche denselben Versuch machten, bestritten dies und fanden bei einer Nachprüfung der Molekulargewichtsbestimmung dass sich der Körper in Phenol, in dem die Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen wurde, völlig zersetzt und infolge dessen auch viel zu niedrige Zahlen erhalten wurden, denen zufolge der Körper eine einfach molekulare Verbindung nicht sein könne.

Entgegen der Ansicht Rosdalsky's hält Ladenburg diese Verbindung auch wegen seiner amorphen Gestalt und seiner völligen Unlösslichkeit für einen polymolekularen Köper.

Da der Piperidoacetaldehyd ein sehr reactionsfähiger Körper ist, so schien er besonders geeignet zu einer solchen Condensation

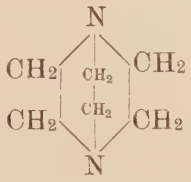


Leider bleiben auch hier alle angestellten Versuche erfolglos trotz verschiedener Condensationsmittel, da sich immer wieder Piperidin zurückbildete, sodass die Anschauung von Ladenburg, condensierte Kerne mit

[2]) Ber. 30, 3043.

Paraverkettung existierten nicht, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Erwähnt sei noch, dass A. W. Hofmann's Triäthylendiamin



nie von ihm erhalten worden ist.

Experimenteller Teil.

Diisobutylamidoacetal.

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!N\,CH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

Lässt man Monochloracetal auf Diisobutylamin bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so findet schon eine Reaktion statt, allerdings nur im beschränkten Masse. Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erzielen wurden verschiedene Versuche gemacht; die berechneten Mengen Monochloracetal (1. Mol.) und Diisobutylamin (2. Mol.) wurden am Rückflusskühler erhitzt, im Autoklaven bei 130° C. einen Druck von sechs Atmosphären ausgesetzt, und im geschlossenen Rohre 24 Stunden lang auf 158° C. erhitzt. Dabei fand sich, das letzt genannter Versuch die

besten Ausbeuten lieferte. Von dem gebildeten bräunlichen salzsauren Diisobutylamin wurde die neue Base abgesaugt und mit Äther nachgewaschen, bis die Krystalle fast farblos waren. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen überdestilliert, um die brenzlichen Produkte und das gelöste salzsaure Diisobutylamin von dem freien Diisobutylamidoacetal und etwa noch vorhandenen unveränderten Monochloracetal zu trennen.

Das gut gekühlte Destillat wurde mit ebenfalls gekühlter Salzsäure versetzt, wodurch sich die neue Base als salzsaures Salz im Wasser löste, während das Monochloracetal in öligen Tropfen darin umher schwamm; zur Entfernung des letzteren wurde die ganze Menge mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und darauf mit starker Natronlauge versetzt, um die Base frei zu machen, welche dann mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade erhitzt, um den Äther möglichst zu entfernen, und über Ätzkali getrocknet. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unterworfen; hierbei ging bei 145° C. ein Vorlauf über, der wohl aus Diisobutylamin bestand; dann stieg der Thermometer plötzlich und es ging zwischen 231°—240° C. als Destillat eine farblose, später gelblich werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit über von eigenartigem Geruch. Um das Destillat ganz wasserfrei zu machen und damit auch einen genaueren Siedepunkt zu erhalten, wurde die ölige Flüssigkeit mit metallischen Natrium getrocknet. Bei der nun vor-

genommenen Destillation ging eine farblose, ölige Flüssigkeit über, deren Siedepunkt zwischen 236°—238° C. lag.

Die Analyse lieferte folgende auf die Formel

$$\begin{matrix} C_4H \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!N\,CH_2\,CH(OC_2H_5)_2$$

(Mol. Gew. 245)

stimmende Resultate.

0,1849 Substanz ergaben 9 ccm feuchten Stickstoff bei 9° C. und 772 Barometerstand.

0,1036 Substanz gaben 0,1284 H_2O und 0,2609 CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,57 %	C = 68,68 %.
H = 12,65 „	H = 12,56 „
N = 5,71 „	N = 5,94 „

Das salzsaure Salz des Diisobutylamidoacetals konnte nicht erhalten werden.

Ich löste zu diesem Zweck etwas Diisobutylamidoacetal in absolut wasserfreien Äther und leitete unter Kühlung trocknes Salzsauregas hinein bis zur Sättigung; es schied sich alsbald ein gelbes Öl, welches nach Entfernung des Äthers auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch zu erhalten war. Es bräunte sich immer mehr und ging nach einiger Zeit in den Diisobutylamidoacetaldehyd über, wie daran zu erkennen war, dass Fehlingsche Lösung beim Erwärmen reduziert wurde.

Das Golddoppelsalz.

$$\left[\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!N\,CH_2\,CH(OC_2H_5)_2.HCl\right]AuCl_3$$

(Mol. Gew. 584.7)

Um dieses Salz darzustellen, wurde eine concentrierte wässrige Lösung des salzsauren Diisobutylamidoacetals mit einer 10procentigen Goldchloridlösung zusammengebracht. Nach einigem Reiben mit einem Glasstabe fiel das Salz als gelbbraunes Öl aus, welches weder durch Reiben noch durch längeres Stehen im evakuirten Exsiccator zur Krystallisation zu bringen war. Zwecks Analyse that ich etwas von dem Öl in einen vorher gewogenen Tiegel und liess denselben so lange im evacuierten Exsiccator stehen, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintrat.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,4016 Substanz gaben 0,1351 Au für

$C_{14}H_{32}NO_2Cl_4$ Au. (Mol. Gew. 584,7).

Berechnet:	Gefunden:
Au = 33,64 %	Au = 33,37 %

Das Platindoppelsalz

wurde dargestellt durch Zusammenbringen einer concentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Diisobutylamidoacetals mit einer 10procentigen Platinchloridlösung. Nach 24stündigem Stehen im evacuierten Exsiccator schieden sich prächtige, orangerote Nadeln ab, welche bei 88° C. schmelzen. Die Krystalle waren löslich in Alkohol und Wasser, fast garnicht in Äther.

Die Platinbestimmung lieferte folgendes Ergebniss:

0,2651 gr Substanz gaben 0,0572 Pt.

$$\left[\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle NCH_2CH(OC_2H_5).{}_2.HCl \Big]_2 PtCl_4$$

(Mol. Gew. 899,5).

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,62 %	Pt = 21,57 %.

Das Pikrat.

$$\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\rangle NCH_2CH(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$$

wurde erhalten, indem eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung zu einer concentrierten wässrigen Lösung der Base gebracht wurde. Nach längerem Reiben mit einem Glasstabe schied sich ein gelbes Öl ab, welches nach zweistündigem Stehen im Exsiccator krystallinisch wurde. Die gelben Blättchen wurden nach Entfernung der überschüssigen Pikrinsäure mit Wasser gewaschen und dann auf einer Thonplatte getrocknet. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2412 Substanz lieferten 26,5 ccm feuchten N bei 21° C und 762 mm Barometerstand, für:

$$\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\rangle NCH_2CH(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

(Mol. Gew. 474.)

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,82 %.	N = 12,06 %.

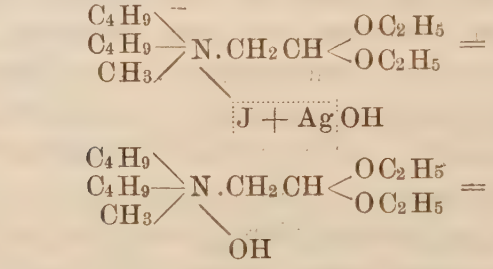
Das Jodmethylat.

Molekulare Mengen Jodmethyl und Diisobutylamidoacetal wurden im geschlossenen Rohr während einer Dauer von zwölf Stunden im Wasserbade auf 80°—90° C. erhitzt, lieferten ein dickes braunes Öl, welches auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wurde. Das Öl wurde in viel Wasser gelöst, von dem nicht gelösten abfiltriert und das Filtrat mit Äther mehrfach ausgeschüttelt zur Entfernung etwa noch vorhandenen Jodmethyls und brauner Verunreinigungen. Dann wurde die wässerige Lösung bis zur Syrupkonsistenz auf dem Wasserbade eingedampft. Auf 20 gr dieses Jodmethylats liess ich nach und nach in kleinen Portionen die berechnete Menge (9,7 gr) feuchtes Silberoxyd einwirken; ich liess das Gemisch unter öfteren Umrühren eine Stunde lang stehen und filtrierte dann von dem ausgeschiedenen Jodsilber auf einer Saugplatte ab.

Das Filtrat wurde direkt der Destillation unterworfen, wobei unter starkem Aufschäumen eine neue Base überging. Das Destillat wurde mit starker kalter Natronlauge versetzt und dann mehrfach ausgeäthert. Nachdem der Äther zum grössten Teil auf dem Wasserbade entfernt war, wurde die ätherische Lösung der Base über Ätzkali getrocknet. Ich filtrierte dann vom Ätzkali ab und unterwarf die Flüssigkeit der fraktionierten Destillation. Zuerst ging noch etwas Äther über, dann stieg das Thermometer plötzlich, und ich erhielt eine bei 205°—206° C. konstant übergehende hellgelbe Flüssigkeit von unangenehmem fischigem Geruch.

Die Ausbeute betrug annähernd 6 gr. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Äther und Petroläther, in Wasser ist sie etwas löslich. Alkalische Silbernitratlösung und Fehling'sche Lösung werden von ihr in der Wärme schwach reduciert.

Das Isobutylmethylamidoacetal bildet sich nach folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$\boxed{J + Ag}\,OH$$

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$OH$$

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + C_4H_8 + H_2O.$$

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes auf die Formel:

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

(Mol. Gew. 203).

stimmendes Resultat:

0,2095 gr Substanz lieferten bei 21° C. und 755 mm Barometerstand 13,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,89 %.	N = 7,17 %.

Das Golddoppelsalz.

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_2CH(OC_2H_5)_2.HCl\,AuCl_3.$$

des salzsauren Isobutylmethylamidoacetals stellte ich dar, indem ich eine 10procentige Goldchloridlösung zu einer schwach sauren wässrigen Lösung der Base hinzufügte. Es schied sich sofort ein gelbes Öl aus, welches mit Wasser gewaschen wurde und nach längerer Zeit im evakuierten Exsikkator krystallinisch erstarrte. Die Krystalle sind fast gar nicht löslich in Wasser und Äther, dagegen leicht in Alkohol.

Das Goldsalz schmilzt bei 69°—70° C. unter Zersetzung.

Die Goldbestimmung von

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_2CH(OC_2H_5)_2HCl\,AuCl_3$$

(Mol. Gew. 542.7)

ergab folgendes Resultat:

0,2130 gr Substanz lieferten 0,0770 Au, für obige Formel

Berechnet:	Gefunden:
Au = 36,24 %.	Au = 36,15 %.

Das Platindoppelsalz des Isobutylmethylamidoacetals liess sich nicht darstellen; das erhaltene Produkt zersetzte sich nach längerem Stehen, ohne krystallinisch zu werden.

Das Pikrat

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_2CH(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

wurde erhalten, indem etwas von der Base in Wasser suspendiert und eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung hinzugefügt wurde. Es entstand zuerst eine milchige Trübung; nach einigem Reiben mit einem Glasstabe

schied sich ein gelbes Öl aus, das nach einem Tage krystallinisch wurde. Ich trocknete die Krystalle auf einem Thonteller und krystallisierte dieselben noch einmal aus Alkohol um. Sie lösen sich fast garnicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Äther; ihr Schmelzpunkt liegt bei 112° C.

Durch die Stickstoffbestimmung erhielt ich folgendes auf die Formel

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_2CH(OC_2H_5)_2 \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH$$

stimmendes Resultat.

0,1623 gr Substanz gaben bei 20° C. und 760 mm Barometerstand 18,8 cc feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,96 %	N = 13,25 %.

Als bestes Verfahren zur Darstellung des salzsauren Salzes des Diisobutylamidoacetaldehyds

$$(C_4H_9)_2N.CH_2CHO$$
$$\diagup\quad\diagdown$$
$$H\qquad Cl$$

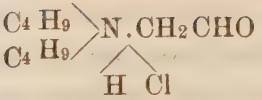
stellte sich folgendes heraus: Es wurden 20 gr Diisobutylamidoacetal mit 4 gr Wasser gemischt und gut gekühlt, dann wurde dieses Gemisch tropfenweise in 72 gr gut gekühlte konzentrierte Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 eingetragen. Ich liess darauf die ganze Menge Flüssigkeit fünf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und als danach Fehling'sche Lösung beim Erwärmen noch nicht reduziert wurde, erwärmte ich das Gemenge kurze Zeit auf dem Wasserbade am

Rückflusskühler bis Fehling'sche Lösung vollständig reduziert wurde. Jetzt wurde die ganze Flüssigkeit in einem evakuierten Exsiccator gebracht, der selbst in einem Wasserbade stand, welches eine konstante Temperatur von 50°C. hatte. Nach ungefähr acht Tagen war die Flüssigkeit zu einem dicken, dunkelbraunen Syrup verdampft, der nach weiteren vierzehn Tagen zu einer krümlichen Masse erstarrte. Ich brachte dieselbe auf Thonplatten und wusch mit Äther nach, um die anhaftende Schmiere zu entfernen und stellte die Thonplatten in einem Exsiccator. Nach einigen Tagen war die Schmiere zum grössten Teile eingezogen, und es fanden sich auf der Thonplatte hellbräunliche Krystalle. Ich versuchte dieselben zu reinigen durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, jedoch erhielt ich immer noch etwas von der anhaftenden Schmiere. Auch Äther erwies sich als erfolglos, da die Krystalle darin unlöslich waren. Durch Lösen des salzsauren Salzes in heissem Benzol und mehrfaches Umkrystallisieren daraus erhielt ich endlich schöne weisse Blättchen, die durchaus nicht hygroskopisch, sondern an der Luft durchaus beständig waren. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol und garnicht löslich in Äther und Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt über 260°C.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1040 gr Substanz erforderten 5 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung. Die Stickstoffbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

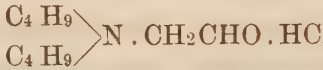
0,1516 gr Substanz gaben bei 20°C. und 762 mm Barometerstand 9,2 cc feuchten N., für



(Mol.-Gew. 207,5).

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,12 %.	Cl = 17,06
N = 6,74 %.	N = 6,96 %.

Das Golddoppelsalz des salzsauren Diisobutylamidoacetaldehyds



wurde erhalten durch Zusammenbringen einer 10 %igen Goldchloridlösung zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Diisobutylamidoacetaldehyds; nach einigem Rühren mit einem Glasstabe fiel das Golddoppelsalz in schönen hellgelben Blättchen aus; dieselben wurden auf eine Thonplatte gebracht, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Krystalle lösen sich sehr wenig in Wasser und Äther, dagegen leicht in Alkohol. Sie schmelzen bei 195°—196° C. unter Zersetzung.

Die Goldbestimmung lieferte folgendes auf die Formel

(Mol.-Gew. 510.7)

stimmendes Resultat:

0,1289 gr Substanz gaben 0,0495 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 38,52 %.	Au = 38,40 %.

Das Pikrat des Diisobutylamidoacetaldehyds.

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix} N CH_2 CHO . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$$

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich zu einer konzentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Diisobutylamidoacetaldehyds eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung hinzufügte. Es schied sich ein hellgelbes Öl ab, welches unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe nach einigen Tagen krystallinisch wurde. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser gewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Sie schmelzen bei 105° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes auf die Formel

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!\rangle N . CH_2 CHO . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$$

stimmendes Resultat:

0,1232 gr Substanz ergaben bei 762 mm Barometerstand und 23° C. 15,4 cc feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,0 %.	N = 14,19 %.

Das Platindoppelsalz des salzsauren Diisobutylamidoacetaldehyds.

$$\left[\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!\rangle N CH_2 CHO . HCl\right]_2 Pt.Cl_4.$$

Dieses Salz entstand beim Zusammenbringen einer 10%-tigen Platinchloridlösung zu einer concentrierten wässrigen

Lösung des salzsauren Aldehyds; beim Eindampfen im Exsiccator schied sich das Platindoppelsalz in schönen kleinen orangegelben Nadeln aus. Dieselben sind löslich in Wasser, etwas in Alkohol, dagegen garnicht in Äther. Sie zersetzten sich bei 198° C.

Ein auf nachstehende Formel

$$\left[\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\!\!>\!N\,CH_2\,CHO\,.\,HCl\right]_2 PtCl_4$$

(Mol.-Gew. 751.5)

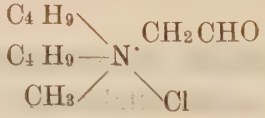
stimmendes Resultat ergab die Platinbestimmung:

0,3161 gr Substanz lieferten 0,0807 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 25,88 %.	Pt = 25,53 %.

Das Semicarbazon des salzsauren Diisobutylamidoacetaldehyds konnte nicht erhalten werden. Ich brachte eine wässrige Lösung von salzsaurem Semicarbazid zu einer ebensolchen des salzsauren Aldehyds und versetzte mit konzentrierter Natronlauge. Es schied sich in kleinen Tröpfchen ein Öl ab, welches sich nach einigen Tagen wieder zersetzt hatte.

Diisobutylmethylacetaldehydammoniumchlorid.

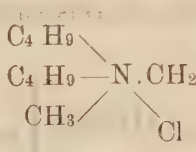


(Mol.-Gew. 221.5)

Es wurden 25 gr Diisobutylamidoacetaljodmethylat in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge (9,7 gr) frisch gefällten Chlorsilbers in einer Reibschale zu-

sammengebracht und unter öfterem Umrühren eine Stunde stehen gelassen. Darauf wurde die Flüssigkeit an der Saugpumpe von dem gebildeten Jodsilber abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und die Flüssigkeit ungefähr auf die Hälfte eingedampft und mit 72 gr konzentrierter Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 vermischt. Nachdem ich die ganze Flüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt hatte, wurde sie in einen evacuierten Absaugeexsiccator gebracht, der in einem Wasserbade von 50°C. stand. Nach einigen Tagen war die Flüssigkeit zu einem hellbraunen Syrup eingedampft, in dem sich nach ungefähr einer Woche schöne weisse Nadeln abschieden. Nach weiteren vierzehn Tagen war in der Schale alles zu einer Krystallmasse erstarrt. Der Brei wurde auf Thonplatten gestrichen und mit Äther nachgewaschen. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, garnicht in Äther. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 230°C.

Die Chlor- und Stickstoffbestimmung lieferte folgende auf die Formel



(Mol.-Gew. 221.5)

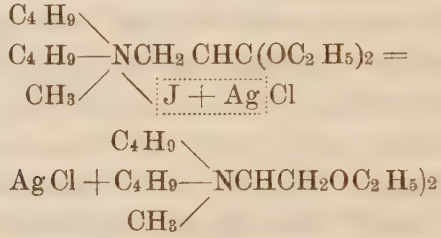
stimmende Resultate:

0,2455 gr Substanz gaben bei 18°C. und 767 mm Barometerstand 13,6 cc feuchten N.

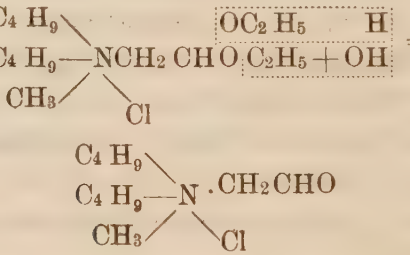
0,3126 gr Substanz erforderten 14,4 cc $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,32 %	N = 6,42 %.
Cl = 16,03 %.	Cl = 16,35 %.

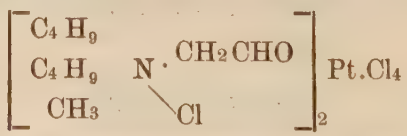
Der Reaktionsprozess findet durch folgende Gleichung seinen Ausdruck:



Aus den so entstandenen Diisobutylmethylacetaldehydammoniumchlorid spaltet die konzentrierte wässrige Salzsäure die Acetalgruppe ab.



Das Platindoppelsalz des Diisobutylmethylacetaldehydammoniumchlorids



entsteht beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung der Base mit einer 10 %igen Platinchloridlösung; es fiel nach einigen Tagen in ganz kleinen gelben Krystallen aus. Das Salz löst sich schwer in Alkohol,

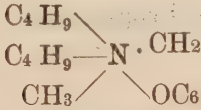
nicht in Äther, etwas in Wasser. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen zwischen 228°—230° C.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1405 gr Substanz gaben 0,0346 gr metall Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 24,95 %	Pt. = 24,62 %.

Das Pikrat des Diisobutylmethylacetaldehyd-ammoniumchlorids.

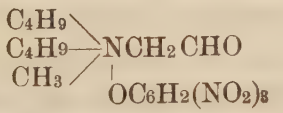


Dasselbe fiel aus in prächtigen kleinen gelben Nadeln, als ich eine wässrige Lösung obiger salzsaurer Base mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung zusammenbrachte. Dabei fand sich, dass sich Pikrinsäure angelagert hatte unter Austritt von Salzsäure. In dem Salz selbst liess sich kein Chlor mehr nachweisen, dagegen deutlich in der von den Krystallen abfiltrierten Flüssigkeit.

Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht lösslich in Alkohol und Äther.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 116° C.

Die Stickstoffanalyse liefert folgendes auf die Formel



stimmendes Resultat:

0,2141 gr Substanz gaben bei 20° C. und 766 mm Barometerstand 25,8 cc feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,53 %	N = 13,89 %.

Das Golddoppelsalz dieser Ammoniumbase liess sich nicht darstellen. Das erhaltene Produkt zersetzte sich nach einiger Zeit.

Salzsaures Propylcholin.

$$(C_3H_7)_3N.CH_2CH_2OH$$
$$\quad\;|$$
$$\quad Cl$$

Ich stellte mir zu diesem Zwecke 15 gr des von R. Stoermer und Fr. Prall[1] erwähnten Tripropylacetaldehydammoniumchlorids dar, löste dasselbe in nahezu 300 gr Wasser auf und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an; ich verteilte die ganze Flüssigkeit auf vier Kolben; in jeden derselben trug ich in kleinen Portionen Natriumamalgam ein, welches auf 700 gr Quecksilber 10 gr metallisches Natrium enthielt. Das war annähernd die vierfache Menge des berechneten Natriums, welche nötig war, um 15 gr des Tripopylacetaldehydammoniumchlorid in den betreffenden Alkohol überzuführen. Während der ganzen Reaktion wurde die Flüssigkeit sauer gehalten durch verdünnte Schwefelsäure. Ich liess das Ganze über Nacht stehen und filtrierte am anderen Tage vom ausgeschiedenen Natriumsulfat ab und unterwarf das Filtrat der Destillation; im Destillat liess sich durch die Jodoformreaktion deutlich

[1]) Loc. cit.

Äthylalkohol nachweisen. Ich destillierte nun solange, bis sich kein Alkohol mehr nachweisen liess.

Die hierbei zurückgebliebene Flüssigkeit machte ich alkalisch und destillierte nun so lange, bis sich in dem übergehenden Destillat keine Base mehr nachweisen liess, dann säuerte ich das Destillat mit Salzsäure an und dampfte auf dem Wasserbade ein. Es entstand ein hellbrauner Syrup, aus dem sich weisse Blättchen abschieden. Dieselben erwiesen sich als Tripropylamin. Ich stellte daraus, das von Maltot[1] beschriebene Platindoppelsalz dar und erhielt dasselbe in orangeroten derben Krystallen, die bei 171° C. schmolzen. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2316 gr Substanz gaben 0,0648 gr Pt.

für $[(C_3H_7)_3N.HCl]_2PtCl_4$

(Mol. Gew.: 695.5.)

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 28,11%	Pt = 27,98%

Die zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit wurde wieder mit Salzsäure sauer gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft bis zur Abscheidung des gebildeten Chlornatriums. Letzteres wurde an der Saugpumpe abgesaugt die Flüssigkeit bis zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Jetzt wurde wieder auf dem Wasserbade eingedampft und nochmals mit absoluten Alkohol aufgenommen; dies wurde noch zweimal wiederholt. Es blieb schliesslich aus dem Alkohol ein brauner Syrup zurück, den ich in einer Schale in einen Absauge-

[1]) Ach. Chem. 6. Série 13,482.

exsiccator brachte. — Nach einigen Tagen schieden sich feine, kleine Nädelchen ab, wenn auch nur in geringer Menge. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und Alkohol; ihr Schmelzpunkt liegt bei 154°—156° C.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1201 gr Substanz gaben bei 17° C. und 766 mm Barometerstand 6,6 cc feuchten N.

für $(C_3H_7)_3NCH_2CH_2OH$
$\backslash$
Cl

(Mol. Gew.: 223.5)

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,26 %	N = 6,42 %

Ein Platindoppelsalz, dass ich davon darstellte, schmolz bei 228°—229° C.

Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1022 gr Substanz gaben 0,0249 gr Pt.

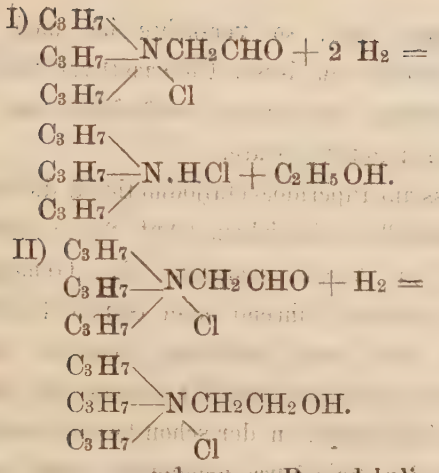
für $[(C_3H_7)_3N.CH_2CH_2OH]_2.PtCl_4$
$\backslash$
Cl

(Mol. Gew: 783.5)

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 24,82 %	Pt = 24,36 %.

Der Prozess verläuft in der Weise, dass ein Teil des Moleküls gespalten wird, in dem das stickstoffhaltige Radikal sich vom Kohlenstoff trennt, während am anderen Teil sich in normaler Weise Wasserstoff anlagert.

Durch folgende Gleichungen wird der Vorgang veranschaulicht:

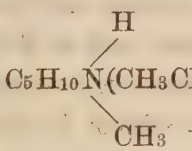


salzsaures Propylcholin.

Auch hier tritt wieder einer der vereinzelten Fälle auf, wo durch Reduktionsmittel eine Trennung des Stickstoffs vom Kohlenstoff stattfindet.

In ähnlicher Weise beobachteten auch R. Stoermer und Dzimski[1] bei der Reduktion des Piperidoacetons eine Trennung; desgleichen bei der Darstellung des Äthylcholins R. Stoermer und Präll[2].

Methylpiperidoacetaldehydammoniumchlorid.



Da die Darstellung des Piperidoacetadehyds[3] früher

[1]) Ber. 28,2220.
[2]) Ber. 20,1509
[3]) Ber. 27,2016 u. Ber. 28,1247.

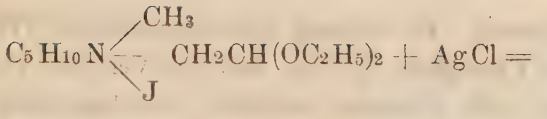
nicht gelungen war, so versuchte ich nach der angeführten Methode zu dessen Chlormethylat zu gelangen, in der Hoffnung, dass dieses beständiger und eher zur Krystallisation geneigt wäre.

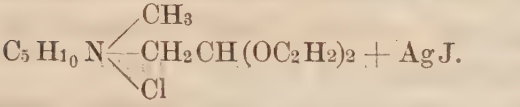
Ich liess auf Piperidoacetaljodmethylat die berechnete Menge Chlorsilber einwirken, (Auf 20 gr Jodmethylat kamen 10,7 gr AgCl); schüttelte das Gemenge dann in einem Kölbchen während einer Stunde tüchtig durch und saugte dann vom gebildeten Jodsilber ab. Das Filtrat wurde dann auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft in der schon beschriebenen Weise mit rauchender Salzsäure behandelt wobei auf 3 gr Acetal 18 gr Salzsäure kamen.

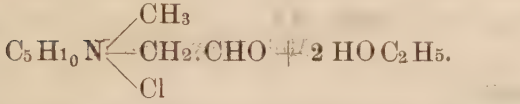
Darauf wurde die ganze Flüssigkeit am Rückflusskühler eine halbe Stunde erhitzt und dann in einer Schale in einer evacuierten Absaugeexsiccator zum Verdampfen gebracht, der selbst in einem Wasserbade von 50°—60° stand.

Nach einigen Tagen hatte sich ein hellgelber Syrup gebildet, in welchem sich nach zwei Tagen grosse sternförmig gruppierte Nadeln abschieden; nach weiteren fünf Tagen war das Ganze zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle wurden auf Thonplatten gebracht, mit Äther nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ich erhielt so schön weisse luftbeständige Krystalle, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, garnicht in Äther und Chloroform lösen; sie schmelzen zwischen 124°—125°.

Der chemische Vorgang ist durch folgende Gleichung leicht ersichtlich:







Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes auf die Formel

(Mol. Gew. 177.5)

stimmendes Resultat.

0,1579 gr Substanz ergaben bei 14° C. und 774 mm Barometerstand 10,5 cc feuchten N.

0,2205 gr Substanz erforderten 12,2 $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 20 %	Cl = 19,64 %.
N = 7,87 „	N = 7,89 „

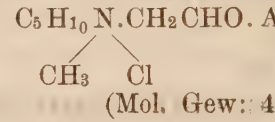
Das Golddoppelsalz dieser Verbindung

$(C_5H_{10}N(CH_3.Cl).CH_2CHO)AuCl_3$

stellte ich dar, indem ich eine wässrige Lösung obiger Ammoniumbase zusammenbrachte mit einer 10 %igen Gold-

chloridlösung. Es entstand sofort eine milchige Trübung in der Flüssigkeit, in der sich im Verlaufe von 24 Stunden gelbe Blättchen abschieden; dieselben lösen sich fast gar nicht in Wasser, etwas in Alkohol und Äther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 191 °—192 ° C.

Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat auf die Formel



$$C_5H_{10}N.CH_2CHO.AuCl_3$$

CH_3 Cl

(Mol. Gew: 480.7)

stimmend:

0,1206 gr Substanz gaben 0,0492 Au.

Berechnet: Gefunden:

Au = 40,91 % Au = 40,79 %.

Das Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden, da das Produkt ölig blieb und sich schliesslich zersetzte.

Auch das Pikrat liess sich nicht darstellen, es schied sich immer reine Pikrinsäure aus, wie sich leicht nachweisen liess.

Nachdem das Chlormethylat so leicht hatte zur Krystallisation gebracht werden können, ging ich noch einmal an die Darstellung des salzsauren Piperidoacetaldehyds, da von diesem Körper sich mancherlei interessante Reaktionen erhoffen liessen. Diesmal waren die Versuche von Erfolg begleitet.

Darstellung von salzsaurem Piperidoacetaldehyd.

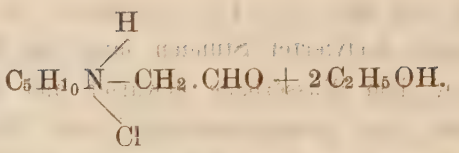
$C_5H_{10}N(HCl).CH_2CHO.$

Ich lies auf 24 gr Piperidoacetal, das mit 8 gr Wasser verdünnt war, langsam 144 gr stark gekühlte

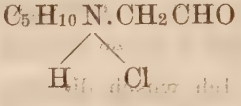
Salzsäure vom spec. Ge.: 1,19 zutröpfeln; dann wurde das Gemisch dreiviertel Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und darauf in eine Schale im Absaugeexsiccator zum Verdampfen gebracht, der selbst in einem Wasserbade von 50° C. stand. Nach einer Woche war die Flüssigkeit zu einem Syrup eingedampft, der nach weiteren vierzehn Tagen in eine zähe Masse überging. Ich wusch dieselbe mit wasserfreiem Äther und brachte die Schale zum Verdampfen des Äthers in den Exsiccator. Diese Operation wurde noch dreimal wiederholt, worauf bald die ganze Masse krystallinisch erstarrte. Die Krystallisation konnte nur in der eben beschriebenen Weise erreicht werden; ohne die Behandlung mit Äther blieb die Substanz auch viele Wochen lang zähe und schmierig, ohne Anzeichen von Krystallisation zu zeigen. Die Krystallmasse wurde auf einem Thonteller getrocknet und mehrmals mit Äther nachgewaschen. Um die Krystalle analysenrein zu erhalten, löste ich sie in Alkohol auf und fällte mit wasserfreiem Äther aus; es schieden sich hierbei schön weisse Krystalldrusen ab. Dieselben sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Äther und Chloroform. Fehlingsche Lösung und ebenso alkalische Silbernitratlösung wird beim schwachen Erwärmen vollständig reduziert.

Die Krystalle schmelzen bei 103° C. und sind vollkommen luftbeständig. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_5H_{10}N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + H_2O + HCl =$$



Die Analyse ergab folgende auf die Formel:



(Mol. Gew. 163.5)

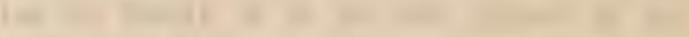
stimmende Resultate:

0,1635 gr Substanz erforderten 11,7 $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung.

0,1507 gr Substanz lieferten bei 11° C. und 776 mm Barometerstand 11 cc feuchten N.

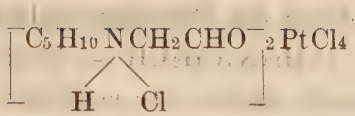
Berechnet:	Gefunden:
N = 8,56 %	N = 8,80 %
Cl = 21,71 „	Cl = 21,31 „

Das Platindoppelsalz des salzsauren Piperidoacetaldehyds.



entstand durch Zusammenbringen einer concentrierten Lösung des salzsauren Piperidoaldehyds mit einer 10%igen Platinchloridlösung. Nach Verlauf einer Woche schieden sich aus der Lösung prächtige orangegelbe Nadeln ab, die etwas löslich sind in Wasser und Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 121°—122° C.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes auf die Formel:



(Mol. Gew. 664)

stimmendes Resultat:

0,1712 gr Substanz gaben 0,0501 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 29,36 %	Pt = 29,25 %

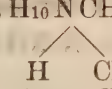
Das Pikrat liess sich nicht darstellen, das erhaltene Produkt wurde schmierig und zersetzte sich.

Das Golddoppelsalz des salzsauren Piperidoacetaldehyds.

$C_5H_{10}N(HCl)CH_2CHO.AuCl_3$

erhielt ich, indem ich eine 10 %ige Goldchloridlösung mit einer concentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Aldehyds zusammenbrachte. Das Salz schied sich nach kurzer Zeit in kleinen gelben Krystallen ab. Dieselben sind unlöslich in kaltem, etwas löslich in warmem Wasser und Alkohol; sie schmelzen zwischen 109° bis 111° C.

Die Goldbestimmung gab folgendes Resultat für die Formel:



(Mol. Gew. 466.7)

stimmend.

0,2140 gr Substanz lieferten 0,0884 Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 42,15 %	Au = 41,86 %

Das Oxim des Piperidoacetaldehyds.

$C_5H_{10}N.CH_2CH = NOH$

wurde dargestellt, indem eine essigsaure Lösung des salzsauren Piperidoacetaldehyds mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt wurde unter allmählichem Hinzugeben von Natronlauge doch so, dass in der Flüssigkeit eine Spur freier Säure blieb. Es schied sich allmählich das Oxim in weissen Flocken aus, die abfiltriert und auf einer Thonplatte getrocknet wurden. Um die Krystalle analysenrein zu erhalten wurden sie in Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther ausgefällt. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, gar nicht in Äther und Chloroform. Offenbar liegt eine Art inneres Salz vor. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 135°—136° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat stimmend auf die Formel:

$C_5H_{10}NCH_2CH = N(OH)$

(Mol. Gew. 142).

0,1176 gr Substanz lieferten bei 13° C. und 771 mm Barometerstand 19.6 cc feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,71 %	N = 19,82 %

Das Semicarbazon des Piperidoacetaldehyds.

$C_5H_{10}NCH_2CH = N.NHCONH_2$

liess sich leicht darstellen.

Salzsaures Semicarbazid wurde in Wasser gelöst und der salzsaure Piperidoacetaldehyd hinzugefügt; die klare Lösung beider Teile wurde erwärmt und konzentrierte Natronlauge hinzugethan. Es entstand sofort

eine Trübung; im Verlaufe einer Stunde schieden sich sternförmig angeordnete Nadeln ab. Dieselben sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, dagegen nicht in Äther. Sie schmelzen bei 76° C. Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1042 gr Substanz gaben 28,3 cc feuchten N bei 16° C. und 745 mm Barometerstand.

Berechnet:

für $C_5H_{10}NCH_2CH = \begin{matrix} NNH \\ NH_2 \end{matrix} \rangle CO$

(Mol. Gew. 184)

N = 30,43 % Gefunden:

N = 30,69 %

Darstellung des freien Piperidoacetaldehyds.

$C_5H_{10}N . CH_2CHO$.

Eine concentrierte wässrige Lösung des salzsauren Aldehyds wurde mit starker Natronlauge versetzt; es trat sogleich eine milchige Trübung ein und schieden sich harzige Flocken ab, die sich zu einem Klumpen zusammenballten. Die Flüssigkeit wurde in einem Scheidetrichter mit wasserfreiem Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung im Vacuum schnell verdunstet. Es blieb eine weiche salbenartige Masse zurück, die auf Thonplatten gestrichen bald krystallinisch wurde. Zur besseren Reinigung wurden die Krystalle noch einmal aus wasserfreiem Äther umkrystallisiert. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser; in letzterem schmelzen sie beim Erwärmen. Bringt man einige der Krystalle in Wasser und fügt etwas verdünnte Säure hinzu, so lösen sie sich unter lebhafter Rotation, ähnlich

wie Campher in reinem destillierten Wasser umherrotiert. Nach einigen Wochen hatten sich die Krystalle wieder zersetzt.

Eine vollständige Analyse liefert folgende auf die Formel

$$C_5H_{10}N.CH_2CHO$$

(Mol. Gew. 127)

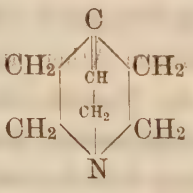
stimmende Resultate:

0,1460 gr Substanz gaben 0,1352 H_2O und 0,0354 CO_2

0,2234 gr Substanz gaben bei 11° C und 767 mm Barometerstand 20,5 cc feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,14 %	C = 66,12 %
H = 10,23 „	H = 10,28 „
N = 11,02 „	N = 11,11 „

Ich versuchte nun aus dem freien Aldehyd eine Abspaltung von Wasser zu erzielen, dergestalt, dass sich ein Körper von folgender Zusammensetzung bilden sollte:



Zu diesem Zwecke liess ich auf den freien Piperidoaldehyd unter verschiedenen Bedingungen Chlorzink und Eisessig einwirken, machte dann das Ganze stark alkalisch und trieb mit Wasserdämpfen über. Das Destillat wurde mit starker Natronlauge versetzt

und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers erwies sich der Rückstand jedoch leider als Piperidin; ein davon hergestelltes Platinsalz hatte denselben Schmelzpunkt 179° C., wie das in der Litteratur angegebene Platindoppelsalz des Piperidins.

Ich versuchte nun mit einem anderen Mittel Wasser abzuspalten; ich erhitzte den Piperidoacetaldehyd mit Natriumäthylat am Rückflusskühler und trieb mit Wasserdämpfen über; leider war derselbe Misserfolg zu verzeichnen.

Die Rückbildung findet wahrscheinlich nach folgender Gleichung statt:

$$C_5H_{10}N.CH_2.CHO + H_2O = C_5H_{10}NH + CH_3.COOH$$

Aus dem von R. Stoermer und O. Burkert[1] dargestellten Methylacetalylpiperidin

$$CH_2=CH.CH_2CH_2CH_2.N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

versuchte ich die Acetalgruppe nach der E. Fischerschen[2] Methode abzuspalten. Ich erhielt einen äusserst hygroskopischen Syrup der sich leicht in Wasser löste und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen stark reduzierte; jedoch war er durchaus nicht zur Krystallisation zu bringen, da er an der Luft sofort zerfloss. Zu seiner Identificirung suchte ich das Platinsalz darzustellen, doch gelang auch dieses nicht, da sich das Einwirkungsprodukt nach kurzer Zeit zersetzte.

---

[1]) Ber. 26, 2017.
[2]) Ber. 25, 92.

und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers erwies sich der Rückstand jedoch leider als Piperidin; ein davon hergestelltes Platinsalz hatte denselben Schmelzpunkt 179° C., wie das in der Litteratur angegebene Platindoppelsalz des Piperidins.

Ich versuchte nun mit einem anderen Mittel Wasser abzuspalten; ich erhitzte den Piperidoacetaldehyd mit Natriumäthylat am Rückflusskühler und trieb mit Wasserdämpfen über; leider war derselbe Misserfolg zu verzeichnen.

Die Rückbildung findet wahrscheinlich nach folgender Gleichung statt:

$$C_5H_{10}N.CH_2.CHO + H_2O = C_5H_{10}NH + CH_3.COOH$$

Aus dem von R. Stoermer und O. Burkert[1] dargestellten Methylacetalylpiperidin

$$CH_2 = CH.CH_2CH_2CH_2.N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

versuchte ich die Acetalgruppe nach der E. Fischerschen[2] Methode abzuspalten. Ich erhielt einen äusserst hygroskopischen Syrup der sich leicht in Wasser löste und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen stark reduzierte; jedoch war er durchaus nicht zur Krystallisation zu bringen, da er an der Luft sofort zerfloss. Zu seiner Identificirung suchte ich das Platinsalz darzustellen, doch gelang auch dieses nicht, da sich das Einwirkungsprodukt nach kurzer Zeit zersetzte.

---

[1]) Ber. 26, 2017.
[2]) Ber. 25, 92.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Privatdocent Dr. R. Stoermer für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Privatdocent Dr. R. Stoermer für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.